

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183649

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/59

C09K 11/08

H01J 11/02

(21)Application number : 2001-389143

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.2001

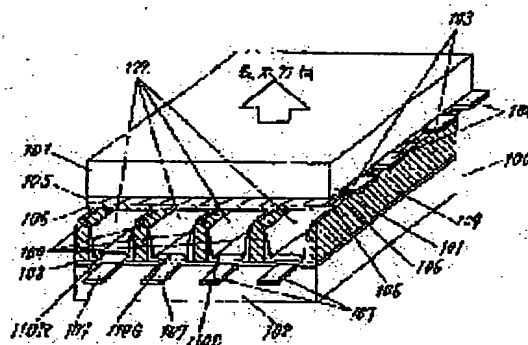
(72)Inventor : SUGIMOTO KAZUHIKO
OTANI MITSUHIRO
KAWAMURA HIROYUKI
AOKI MASAKI
HIBINO JUNICHI

(54) PLASMA DISPLAY APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent deterioration of luminance and discharge characteristics of a phosphor layer in a plasma display apparatus.

SOLUTION: This plasma display apparatus is obtained by using a phosphor in which a part of a green phosphor composed of a crystal structure of Zn_2SiO_4 : Mn is substituted with a monovalent oxide. The resultant plasma display apparatus has good discharge characteristics with slight deterioration of the luminance in a panel production process.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は、紫外線により励起されて可視光を発光する $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体の1部を1価の酸化物で置換したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項2】 1価の酸化物が、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)の内のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項3】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体層を有し、かつ当該緑色蛍光体層は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体に酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)の内のいずれか一種以上を0.001%~0.5%置換した蛍光体で構成したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項4】 紫外線により励起されて可視光を発光する $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体であって、当該蛍光体の1部を1価の酸化物で置換したことを特徴とする画像表示用蛍光体。

【請求項5】 1価の酸化物が、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)の内のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項4記載の画像表示用蛍光体。

【請求項6】 1価の酸化物の置換量が蛍光体母体に対して0.001%~0.5%であることを特徴とする請求項4記載の画像表示用蛍光体。

【請求項7】 緑色蛍光体を構成する元素〔 Zn , Si , Mn , M (ただし M は、 Li , K , Na , Rb , Cs , Cu , Ag のいずれか一種)〕を含む金属塩、あるいは有機金属塩と水性媒体を混合することにより混合液を作製する混合液作製工程と、その混合液を乾燥した後、1100℃~1300℃で焼成して $Zn_2SiO_4:Mn$ 緑色蛍光体を作製する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項8】 $Zn_2SiO_4:Mn$ の原料である硝酸化合物と水性媒体とを混合する蛍光体原料の混合液作製工程と、1価の酸化物の水溶液を作製して前記蛍光体原料の混合液中に添加する工程と、1価の酸化物の水溶液が添加された前記混合液と塩基性水溶液とを混合することにより水和物を形成する水和物作製工程と、前記水和物とアルカリ水とが混合された溶液に対して、水熱合成時の温度が100℃~350℃で圧力が0.2Mpa~25Mpaの状態の水熱合成反応を行う水熱合成工程と、1100℃~1300℃で焼成する工程と分級する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル(以下PDPという)を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】 PDPは、いわゆる3原色(赤、緑、青)を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3原色である赤(R)、緑(G)、青(B)の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光する $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される(例えば、蛍光体ハンドブック P219、225 オーム社参照)。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉碎して赤、緑の平均粒径: $2\mu\sim 5\mu m$ 、青の平均粒径: $3\mu\sim 10\mu m$ のふりわけ(分級)を行ってから使用している。

【0005】 蛍光体粒子を粉碎、分級する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である(粒度分布がそろっている)方がよりきれいな塗布面が得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはPDP

の輝度を上げることができると考えられるからである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら蛍光体粒子の粒径を小さくすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体表面の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの炭化水素系の有機ガスや水あるいは、炭酸化ガス等が付着しやすくなる。特に $Zn_2SiO_4:Mn$ からなる緑色蛍光体の場合は、結晶の表面や結晶中に欠陥（主に酸素欠陥）を有しており、青色や赤色の蛍光体と比較して空气中に存在する炭化水素系ガスや水、特に炭化水素系ガスを吸着しやすい。したがって、特に蛍光体焼成中に発生する炭化水素系ガス、炭酸化ガス等が焼成中の冷却過程や冷却後において緑色蛍光体に多く吸着する。そのため、パネル封着後、これらの炭化水素系ガスが、放電によりパネル内に放出され、それが蛍光体や MgO と反応して輝度劣化や駆動マージンの低下、あるいは放電電圧の上昇といった課題が発生する。

【0007】また、従来の $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体は表面近傍に欠陥が多いため、ノズルから蛍光体インキを塗布する方法を用いて蛍光体層を形成する場合、有機バインダーが蛍光体と反応してノズルの目づまりを起こすという課題もあった。

【0008】本発明は上記課題に鑑みなされたもので、緑色蛍光体中の欠陥（主に酸素欠陥）をなくすことで、緑色蛍光体表面への炭化水素系ガスや水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは、放電特性の改善を行うものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明は、蛍光体層として、紫外線により励起されて可視光を発光する $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体の1部を1価の酸化物で置換したものである。

【0010】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明の請求項1に記載の発明は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は、紫外線により励起されて可視光を発光する $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体の1部を1価の酸化物で置換したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置である。

【0011】前記1価の酸化物としては、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)の内のいずれか一種以上であることを特徴とする。

【0012】また、本発明の請求項3記載の発明は、1

色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体層を有し、かつ当該緑色蛍光体層を構成する $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体に1価の酸化物である酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)の内のいずれか一種以上を、0.001%~0.5%置換した蛍光体で構成されていることを特徴とするプラズマディスプレイ装置である。

【0013】また、本発明の請求項4記載の発明は、紫外線により励起されて可視光を発光する $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体であって、当該蛍光体の1部を1価の酸化物で置換したことを特徴とする画像表示用蛍光体である。前記1価の酸化物としては、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化銅(Cu_2O)、酸化銀(Ag_2O)の内のいずれか一種以上であることを特徴とし、その1価の酸化物の置換量が蛍光体母体に対して0.001%~0.5%であることを特徴とする。

【0014】さらに、本発明の請求項7に記載の発明は、緑色蛍光体を構成する元素〔 Zn , Si , Mn , M （ただし M は、 Li , K , Na , Rb , Cs , Cu , Ag のいずれか一種）〕を含む金属塩あるいは、有機金属塩と水性媒体を混合することにより、混合液を作製する混合液作製工程と、当該混合液を乾燥後1100℃~1300℃で焼成して $Zn_2SiO_4:Mn$ 緑色蛍光体を作製する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0015】さらに本発明の請求項8に記載の発明は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の原料である硝酸化合物と水性媒体とを混合する蛍光体原料混合液作製工程と、1価の酸化物の水溶液を作製して当該原料混合液中に添加する工程と、当該1価の酸化物水溶液が添加された当該原料混合液と塩基性水溶液とを混合することにより水和物を形成する水和物作製工程と、当該水和物とアルカリ水とが混合された溶液に対して、水熱合成時の温度が100℃~350℃で圧力が0.2Mpa~25Mpaの状態下水熱合成反応を行う水熱合成工程と、1100℃~1300℃で焼成する工程と分級する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0016】PDPなどに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等で作製されているが、粒子径が小さくなると欠陥が発生しやすくなる。特に固相反応では蛍光体を焼成後粉碎することで、多くの欠陥が生成することが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が147nmの紫外線によって

も、蛍光体に欠陥が発生するという事も知られている(例えば、電子情報通信学会 技術研究報告, EID99-94 2000年1月27日)。

【0017】特に緑色蛍光体である $Zn_2SiO_4:Mn$ は、上記欠陥に加えて蛍光体自身を SiO_2 を ZnO に対して過剰に加えて $1100^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ で焼成するため特に酸素欠陥が発生しやすい構成になっている(蛍光体ハンドブック、pp220、昭和62年、(株)オーム社)。

【0018】本発明者らは、緑色蛍光体の輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、その欠陥(主に酸素欠陥)に選択的に炭化水素系ガスや炭酸化ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体がこれらのガスと反応して輝度劣化や色ずれが起こることを見出した。すなわち、緑色蛍光体中の $Zn-O$ 、 $Si-O$ 近傍の酸素欠陥に炭化水素系ガスや炭酸化ガスを吸着することによって、種々の劣化が起こるという知見を得た。これらの知見から緑色蛍光体の酸素欠陥を低減させることで、緑色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時の緑色蛍光体の劣化防止を行った。

【0019】ここで緑色蛍光体の酸素欠陥を低減させるために、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造を有する緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に1価の酸化物 M_2O (ただしMは、Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上)を添加し、緑色蛍光体の1部を1価の酸化物で置換することによって、酸素欠陥を低減させ、結果として緑色蛍光体の輝度劣化とアドレス放電のミスの低減(放電特性の向上)を図った。

【0020】一般に緑色蛍光体である Zn_2SiO_4 の結晶構造を有する酸化物(MnはZnと置換)は、熱解離によって酸素欠陥と欠陥に伴って電子(酸素欠陥の+帯電を補償するために一電荷を持つ電子が発生する)が発生する。この酸素欠陥と電子が、炭化水素系ガスの吸着と関係していると考えられる。

【0021】そこで、緑色蛍光体を構成している2価、4価のZn, Mn, Siイオンに対して1価のイオンを添加(置換)することで、酸素欠陥を抑え、あわせて電子の発生も低減することによって炭化水素の吸着を低減するものである。

【0022】次に、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

【0023】ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化合物原料をフラックスを用いた固相焼結法や、有機金属塩や硝酸塩を水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いて

も、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 蛍光体に1価の酸化物を添加することの効果があることが判明した。

【0024】ここで蛍光体作製方法の一例として、緑色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、 ZnO 、 SiO_2 、 $MnCO_3$ 、 M_2O (ただしMはLi, Na, K, Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上)等の炭酸化合物や酸化物を、先ず蛍光体母材の組成 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ のモル比になるように、 ZnO 、 SiO_2 、 $MnCO_3$ を配合し、次に $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ に対して M_2O を0.001%~0.5%添加して混合した後、 $1100^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ で2時間焼成した後、これを粉砕およびふるい分けを行い、蛍光体とする。

【0025】水溶液から蛍光体を作製する液相法の場合は、蛍光体を構成する元素(Zn, Si, Mn, Li, K, Na, Rb, Cs, Cu, Ag)を含有する有機金属塩(例えばアルコキシドやアセチルアセトン)、あるいは硝酸塩を水に溶解後、加水分解して共沈物(水和物)を作製し、それをオートクレーブ中で結晶化させる水熱合成や、空气中で焼成あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉体を一度粉砕した後、再び $1100^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ で2時間、空气中で焼成して蛍光体とする。

【0026】なお、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に1価の酸化物 M_2O を置換する量は、0.001%~0.5%が望ましい。置換量が0.001%以下では輝度劣化やアドレスミスを防止する効果はなく、0.5%以上になると不純物となって蛍光体の輝度が低下する。

【0027】このように従来の緑色蛍光体粉作製工程を用いて、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 結晶中のZn, Si, Mnイオンの一部を1価のイオンで置換することで、輝度を低下させることなく、蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエージング工程あるいはパネル駆動中に発生する炭化水素系ガスや炭酸化ガスに耐久性を持つ緑色蛍光体が得られる。

【0028】また、1価のイオンで置換することで欠陥が低減されるため、蛍光体を有機バインダーと混練して蛍光体インキを作製した場合に、蛍光体とバインダーとの反応が少ないため、このインキを用いてノズルからインキを塗布する方法で蛍光体層を形成しても目づまりを起こさず均一な塗布膜が得られる。

【0029】このように本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、1色または複色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記緑色蛍光体層の中には、粒度分布のそろった $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 緑色蛍光体を1価の酸化物 M_2O (ただしMは、Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上)で置換した緑色蛍光体粒子から構成されていることを特徴としている。

【0030】また、前記緑色蛍光体粒子の粒径が $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ と小さく、粒度分布も良好であり、さらに蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であれば、さらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。したがって、PDPの輝度も向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

【0031】ここで、蛍光体粒子の平均粒径としては、 $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、粒度分布は最大粒径が平均値の4倍以下で最小値が平均値の $1/4$ 以上が好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率が高い状態に保たれる。なお、 $3.0\mu\text{m}$ 以上であると、蛍光体の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上必要となり、放電空間が十分確保できない。また、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であると、欠陥が生じやすく輝度が向上しない。

【0032】また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の $8\sim 25$ 倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保することができるので、PDPの輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であるとその効果は大きい。

【0033】また、PDPの緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ を母体とし、これに1価の酸化物 M_2O （ただし、MはLi, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag）を $0.001\%\sim 0.5\%$ 置換した化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体におけるXの値は、 $0.01\leq X\leq 0.2$ であることが、輝度および輝度劣化に優れているため、好ましい。

【0034】また、青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 、もしくは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるXの値は、 $0.03\leq X\leq 0.20$ 、 $0.1\leq Y\leq 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。さらに、赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Y}_{2x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 、もしくは $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.05\leq X\leq 0.20$ であれば、輝度および輝度劣化に優れ、好ましい。

【0035】また、本発明に係るPDPの製造方法は、一方のパネルの基板上に、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ 緑色蛍光体の1部を1価の酸化物で置換した蛍光体粒子、および赤色、青色蛍光体粒子とバインダとからなるペーストを配設する配設工程と、このパネル上に配設された

ペーストに含まれるバインダを消失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設されたパネルと他方のパネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えている。

【0036】以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

【0037】図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2はPDPの画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図1においては、表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。両図を参照しながらPDPの構造について説明する。

【0038】図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121からなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックス構成を有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。なお、122は前面ガラス基板101と背面ガラス基板102により形成される放電空間、123は表示領域である。

【0039】このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105およびMgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109および蛍光体層110R、G、Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、この前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成であり、図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

【0040】プラズマディスプレイ装置の駆動時には、図3に示すように、PDP100の各電極に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続し、コントローラ152の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104とアドレス電極107に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う構成である。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、この各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0041】次に、上述したPDP100について、その製造方法を説明する。

【0042】前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103および表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）を交互にかつ平行にストライプ状に形成した後、その電極を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。表示電極103および表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0043】誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば560℃で20分焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばPbO（70wt%）、B₂O₃（15wt%）、SiO₂（10wt%）、およびAl₂O₃（5wt%）と有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤、例えばグリセトリオレートを混入させてもよい。

【0044】MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約0.5μm）となるように形成される。

【0045】背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

【0046】図4は、PDP100の断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値、例えば32インチ～50インチのHD-TVの場合は130μm～240μm程度に規定される。そして、隔壁109と隔壁109の間の溝に、赤色（R）、青色（B）および（Zn_{1-x}Mn_x）₂SiO₄中のZn、Si、Mnイオンを1価の元素イオンで置換した緑色（G）の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体

インキを塗布し、これを400～590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みと保持することが望ましい。これは、それ以上の厚みとなれば、蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超える、放電空間122の大きさを十分に確保できなくなるからである。また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ、積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、および緑色蛍光体層に用いる1価のイオンが置換された緑色蛍光体粒子の製造法については後述する。

【0047】このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介在させ、これを例えば450℃程度で10～20分間焼成して気密シール層121を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空、例えば、1.1×10⁻⁴Paに排気した後、放電ガス、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガスを所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

【0048】図5は、蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230を備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるように構成されている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目づまり防止のため、30μm以上で、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のために隔壁109間の間隔W（約130μm～200μm）以下にすることが望ましく、通常30μm～130μmに設定される。

【0049】ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500～30000CPの範囲に保たれている。

【0050】なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0051】また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法などの種々の方法を利用することができる。

【0052】蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500～30000センチポアズ（CP）となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1～5wt%）等を添加してもよい。

【0053】この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0054】緑色蛍光体としては、1価の酸化物 M_2O （ただし、MはLi, Na, K, Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上）を0.001%～0.5%置換した $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ で表される化合物が用いられる。この $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Zn元素に対するMn元素の置換量Xは、 $0.01 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。

【0055】青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素

に対するEu元素の置換量Xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。

【0056】これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0057】蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの0.1～10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0058】本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0059】①青色蛍光体

$(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$ について）まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-X:1:10:X$ （ $0.03 \leq X \leq 0.25$ ）となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

【0060】次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高压容器中で所定の温度（100～300℃）、所定の圧力（0.2MPa～10MPa）の下で12～20時間で水熱合成を行う。

【0061】次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気中、所定温度で所定時間、例えば1350℃で2時間焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。

【0062】水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて、平均粒径が0.05 μm ～2.0 μm 程度と小さく形成することができる。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径/長軸径）が、例えば0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

【0063】また、前記水和混合液を金あるいは白金の容器に入れずに、この水和混合液をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作製できる。

【0064】 $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$

について) この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0065】原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_3$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、所定の温度 ($1300^\circ C \sim 1400^\circ C$) で 12～20 時間の焼成時間を経ることで、 Mg 、 Al を 4 価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1 \mu m \sim 3.0 \mu m$ 程度のものが得られる。

【0066】次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を 5%、窒素を 95% の雰囲気中で所定温度 ($1000^\circ C \sim 1600^\circ C$) で 2 時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作製する。

【0067】なお、蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、 Ba 、 Sr 、 Mg 、 Al 、 Eu 等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。

【0068】②緑色蛍光体

[$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ について] まず、原料である、硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸珪素 $Si(NO_3)_2$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $1-X:1:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.20$) となるように混合し、次にこの混合物に 1 価の酸化物 M_2O (ただし、 M は Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Cu 、 Ag の内のいずれか一種) を $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に対して $0.001\% \sim 0.5\%$ 添加し、再び混合を行い、これを $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$ で 2 時間焼成する。次に、これを粉砕と分級を行うことによって、 $0.1 \sim 3 \mu m$ の緑色蛍光体を作製する。

【0069】緑色蛍光体を水熱合成法で作製する場合は、まず混合液作製工程において、原料である、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ がモル比で $1-X:12:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、1 価の酸化物 M_2O (M は、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Cu 、 Ag) の水和溶液を作製し、この添加量が蛍光体に対して、 $0.001\% \sim 0.5\%$ になるように水溶液同士を混合する。

【0070】次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例

えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力、例えば温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 M \sim 10 MPa$ の条件下で所定時間、例えば、2～20 時間の水熱合成を行う。

【0071】その後、乾燥することにより、所望の 1 価の酸化物が添加された $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、その形状が球状となる。次に、この粉体を空气中で $800^\circ C \sim 1300^\circ C$ でアニールした後、分級して緑色の蛍光体とする。

【0072】③赤色蛍光体

[$(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について] 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $1-X:2:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (Y と Gd の比は 65 対 35) となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^\circ C \sim 1350^\circ C$ で 2 時間熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。

【0073】($Y_{2-x}O_3:Eu_x$ について) 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0074】次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。

【0075】その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 M \sim 10 MPa$ の条件下で 3～12 時間の水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ が得られる。次に、この蛍光体を空气中で $1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ の温度で 2 時間のアニールを行った後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0076】なお、上述した PDP の赤色、青色の蛍光体層については、従来用いられてきた蛍光体で、緑色については、蛍光体を構成する $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を 1 価の元素を有する酸化物で置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の緑色蛍光体は、本発明の緑色蛍光体と比べて、各工程中の炭化水素系ガスや水に対する劣化が大きいため、緑色を発光させた時の輝度は低下する傾向があったが、本発明による緑色蛍光体を使用すれば、緑色セルの輝度が高まり、またパネル作製工程における劣化も少ないため、色ずれやアドレス放電ミスも

起こらない。従って、白表示の時の輝度を上げることができ、また本発明による緑色蛍光体を使用することで、細いノズルを用いて蛍光体インキを隔壁内に塗布しても、目づまりすることなく、蛍光体を塗布できる。

【0077】以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を検討する。

【0078】作製した各プラズマディスプレイ装置は、4.2インチの大きさを持ち（リブピッチ150 μ mのHD-TV仕様）、誘電体ガラス層の厚みは20 μ m、M

gO保護層の厚みは0.5 μ m、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、所定の放電ガス圧で封入したものである。

【0079】サンプル1～10のPDPに用いる緑色蛍光体粒子には、蛍光体を構成する $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に1価の酸化物で置換した蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1に示す。

【0080】

【表1】

試料番号	緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$			赤色蛍光体 $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$		青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$	
	Mnの量 x	製造方法	置換する1価の酸化物の種類と量	Euの量 x	製造方法	Euの量 x	製造方法
1	X=0.01	固相反応法	Li ₂ O 0.001%	X=0.1	固相反応法	X=0.03	水熱合成法
2	X=0.05	"	Na ₂ O 0.01%	X=0.2	"	X=0.05	"
3	X=0.1	"	K ₂ O 0.1%	X=0.3	"	X=0.1	"
4	X=0.2	"	Rb ₂ O 0.2%	X=0.15	"	X=0.2	"
	緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$			赤色蛍光体 $(Y,Gd)_2O_3:Eu_x$		青色蛍光体 $Ba_{1-x-y}Al_{10}O_{17}:Eu_x$	
5	X=0.03	固相反応法	Cs ₂ O 0.1%	X=0.01	水熱合成法	X=0.03 y=0.1	固相反応法
6	X=0.1	水熱合成法	Ce ₂ O 0.05%	X=0.1	"	X=0.1 y=0.3	"
7	X=0.1	"	Ag ₂ O 0.05%	X=0.15	水熱法	X=0.1 y=0.5	"
8	X=0.2	固相反応法	Li ₂ O 0.01%	X=0.2	固相反応法	X=0.2 y=0.3	"
9	"	"	Li ₂ O 0.2%	"	"	"	"
10	X=0.1	"	Li ₂ O 0.5%	X=0.15	"	X=0.1 y=0.5	"
11*	"	"	なし	"	"	"	"

*試料番号11は比較例

【0081】サンプル1～4は、緑色蛍光体に $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を、赤色蛍光体に $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ を、青色蛍光体に $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となるMn, Euの置換比率、すなわちZn元素に対するMnの置換比率、およびY, Ba元素に対するEuの置換比率、および緑色の場合は $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に対する1価の酸化物の置換加量（重量%）とその種類とを表1のように変化させたものである。

【0082】サンプル5～10は、赤色蛍光体に $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3:Eu_x$ を、緑色蛍光体に $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を、青色蛍光体に $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件、および緑色の場合は $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に対する1価の酸化物の置換量とその種類を表1のように変化させたものである。

【0083】また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表1に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

【0084】そのときの蛍光体インキの粘度（25℃）について測定した結果、いずれも粘度が1500～30

000CPの範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。

【0085】また、この時塗布に使用されたノズルの口径は100 μ mであり、蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径0.1～3.0 μ m、最大粒径8 μ m以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

【0086】なお、サンプル11は、緑色蛍光体粒子には1価の酸化物の置換は特に行っていない従来の蛍光体粒子を用いたサンプルである。

【0087】（実験1）作製されたサンプル1～10および比較サンプル11について、背面パネル製造工程における蛍光体焼成工程（520℃、20分）において、緑色の輝度がどう変化するかの実験を行い、各色の焼成前後の変化率、すなわち焼成前は粉体の輝度を測定し、焼成後はペーストを塗布、焼成した後の輝度を測定した。

【0088】（実験2）パネル製造工程におけるパネル張り合せ工程（封着工程450℃、20分）前後の緑色蛍光体の輝度変化（劣化）率を測定した。

【0089】（実験3）パネルを点灯した時の全面白表

示時と緑色表示時の輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧200V、周波数50kHzの放電維持パルスを200時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度変化率（〔印加後の輝度－印加前の輝度〕／印加前の輝度×100）を求めた。

【0090】また、アドレス放電時のアドレスミスについては、画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとしている。さらに、パネルの輝度分布については、白表示時の輝度を輝度計で測定し

て、その全面の分布を示した。

【0091】（実験4）緑色蛍光体インキをイズル口径100μmのノズルを用いて100時間連続塗布した時のノズルの目づまりの有無を調べた。

【0092】これら実験1～4の緑色の輝度および輝度劣化変化率についての結果およびノズルの目づまりの結果を表2に示す。

【0093】

【表2】

試料番号	背面パネル工程蛍光体焼成520℃による輝度劣化率（％）	パネル張り合せ工程封着時（450℃）における蛍光体の輝度劣化率（％）	200V、50kHzの放電維持パルス200時間印加後のパルスの輝度変化率（％）		アドレス放電時のアドレスミスの有無	緑色用インキをノズルから100時間連続塗布後の目づまりの様子
	緑色	紫色	全白白色	緑色		
1	-0.5	-2.0	-3.3	-2.4	なし	目づまりなし
2	-0.4	-2.1	-3.2	-2.2	"	"
3	-0.3	-2.0	-3.4	-2.5	"	"
4	-0.5	-1.9	-3.1	-2.0	"	"
5	-0.5	-1.8	-3.3	-2.1	"	"
6	-0.4	-2.0	-3.6	-2.1	"	"
7	-0.3	-2.1	-3.7	-2.5	"	"
8	-0.2	-2.2	-3.3	-2.3	"	"
9	-0.3	-1.8	-3.8	-2.4	"	"
10	-0.2	-2.3	-8.0	-1.8	"	"
11	-4.1	-13.2	-20.5	-15.6	あり	4時間で目づまり

*試料番号11は比較例

【0094】表2に示すように比較サンプル11において、緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に1価の酸化物を置換していないサンプルでは、各工程における緑色の輝度劣化率が大きい。特に、蛍光体焼成工程で-4.1％、封着工程で-13.2％であるのに対して、サンプル1～10については、それぞれ-0.2％～-0.5％、および-1.8％～-2.3％と低い値になっている。また、200V、50kHzの加速寿命テストで全白表示の変化率がサンプル11において、-20.5％であるのに対して、サンプル1～10では-3.0％～-3.8％と低い値になっている。さらに、緑色の輝度の変化が-15.6％の低下が見られるのに対し、サンプル1～10については緑色の変化率がすべて-1.8％～-2.4％の値となっており、しかもアドレスミスもない。

【0095】これは、緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を1価の酸化物で置換することにより、緑色蛍光体中の酸素欠陥、特にZn-O、Si-O近傍の酸素欠陥が大幅に減少したためである。このため、蛍光体焼成時のまわりの雰囲気中存在する炭化水素系ガスや水あるいはパネル封着時のMgOや隔壁、封着フリット材および蛍光体から出た炭化水素系ガスや水が蛍光体

の表面の欠陥（Zn-O、Si-O近傍酸素欠陥）に吸着しなくなったためである。

【0096】（実験5）モデル実験として、緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 蛍光体に対して1価の酸化物を添加していない蛍光体を大気中に100分間放置した後、緑色蛍光体のTDS分析（昇温脱離ガス質量分析）の結果、炭化水素系ガスの吸着（100℃～400℃付近）のピークが、1価の酸化物を添加したサンプル（サンプルNo. 1～10）と比較して10倍多い結果となった。

【0097】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明によれば、蛍光体層を構成する緑色蛍光体の $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ の結晶構造の1部を1価の酸化物（Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O、Cu₂O、Ag₂O）で置換することにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止し、パネルの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態によるPDPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図

【図2】同じくPDPの画像表示領域の構造を示す斜視

図

【図3】本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置を示すブロック図

【図4】本発明のPDPの画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】本発明において、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

【符号の説明】

100 PDP

101 前面ガラス基板

103 表示電極

104 表示スキャン電極

105 誘電体ガラス

106 MgO保護層

107 アドレス電極

108 誘電体ガラス層

109 隔壁

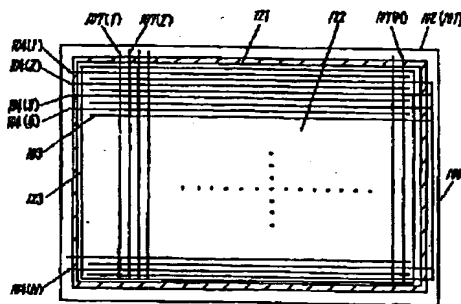
110R 蛍光体層 (赤)

110G 蛍光体層 (緑)

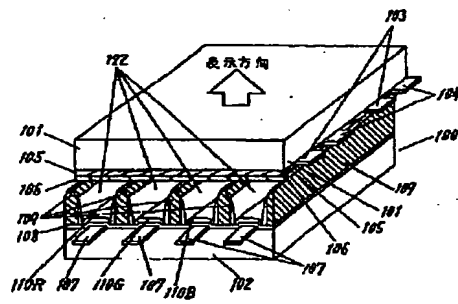
110B 蛍光体層 (青)

122 放電空間

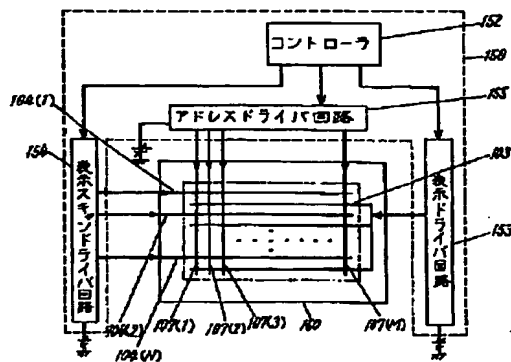
【図1】



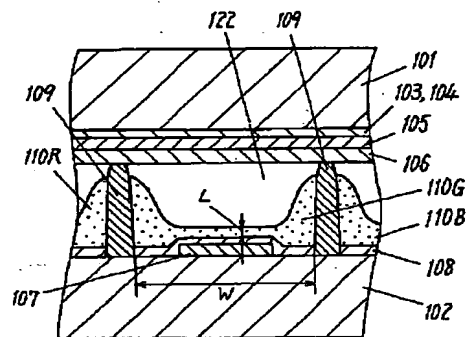
【図2】



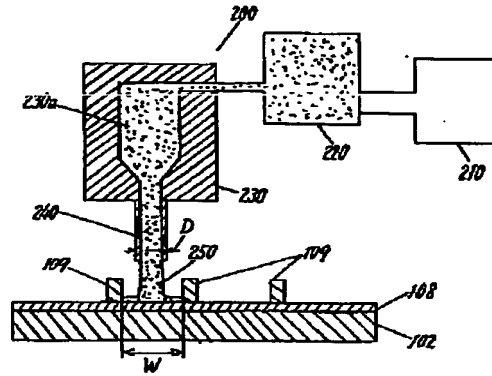
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 河村 浩幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 青木 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 日比野 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 XA03 XA08 XA11 XA14 XA19
XA29 XA30 XA37 XA47 XA55
YA25
5C040 FA01 FA04 GB03 GG08 KB03
MA03 MA10